

Авторы считают своим долгом выразить признательность В. К. Малиновскому за постоянное внимание к работе и плодотворные обсуждения полученных результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hou S. L., Lauer R. B., Aldrich R. E. Transport processes of photoinduced carriers in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .— J. Appl. Phys., 1973, vol. 44, p. 2652.
2. Lauer R. B. Thermally stimulated currents and luminescence in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  and  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .— J. Appl. Phys., 1971, vol. 42, p. 2147.
3. Sprague R. A. Effect of bulk carriers on PROM sensitivity.— J. Appl. Phys., 1975, vol. 46, p. 1673.
4. Douglas G. G., Zitter R. N. Processes of photoinduced carriers in Bismuth Germanium Oxide ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ).— J. Appl. Phys., 1968, vol. 39, p. 2133.
5. Aldrich R. E., Hou S. L., Harwill M. L. Electrical and optical properties of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .— J. Appl. Phys., 1971, vol. 42, p. 493.
6. Abrahams S. C., Jamieson P. B., Bernstein J. L. Crystal structure of piezoelectric Bismuth Germanium Oxide,  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .— J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, p. 4034.
7. Луцик Ч. Б. Исследование центров захвата в щелочно-галлоидных кристаллофосфорах.— Труды ИФ АН ЭССР, 1955, т. 3, с. 3.
8. Кинк Р. А., Лийдья Г. Г., Луцик Ч. Б., Соовик Т. А. Экситонные процессы в ШГР.— Труды ИФ АН ЭССР, 1969, т. 36, с. 3.
9. Луцик Ч. Б., Гиндина Р. И., Луцик Н. Е. и др. Электронные возбуждения и радиационные дефекты в кристаллах  $\text{NaBr}$ .— Труды ИФ АН СССР, 1975, т. 44, с. 3.

Поступило в редакцию  
19 июня 1979 г.

УДК 537.311.33

О. А. ГУДАЕВ  
(Новосибирск)

#### О ТИПЕ ОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В КРИСТАЛЛАХ ГЕРМАНАТА ВИСМУТА

Кристаллы германата висмута  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  нашли широкое применение в оптоэлектронике. В связи с этим выполнен ряд работ по исследованию переноса заряда в них [1—9], однако результаты разных авторов во многом противоречат друг другу. Это относится как к величине проводимости кристалла в темноте, которая колеблется от  $10^{-14}$  [1—3] до  $10^{-10}$   $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  [4, 5], так и к типу и концентрации ловуточных центров, контролирующих перенос заряда. Большие разногласия вызывает вопрос о типе основных носителей и механизме переноса заряда. В работах [1—6] авторы пришли к выводу, что в темноте основным является  $p$ -тип проводимости, а на свету  $n$ -тип; авторы [7, 8] считают, что перенос заряда осуществляется по прыжковому механизму. В работе [9] авторы полагают, что они наблюдали токи, ограниченные пространственным зарядом (ТОПЗ) как на свету, так и в темноте. Трудности, возникающие при определении знака основных носителей, связаны с малыми величинами концентрации свободных носителей и дрейфовой подвижности, что не позволяет воспользоваться традиционными холловскими методами.

В данном сообщении показано, что перенос заряда в кристаллах германата висмута осуществляется электронами как на свету, так и в темноте, а концентрация свободных дырок пренебрежимо мала. Имеющиеся в литературе [1—9] экспериментальные результаты согласуются с данными представлениями. Неверная их трактовка в ряде случаев, на наш взгляд, связана с неправильным учетом условий на границе электрод — германат висмута.

При исследовании явлений, связанных с переносом заряда в высокоомных кристаллах, важную роль играют условия у контактов. Для того чтобы изучать объемные свойства  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , необходимо было изготовить омические контакты к кристаллам. С этой целью нами использовался метод электронного контакта [10] (рис. 1). Электронный луч с энергией 0,5—1 кэВ проникает в поверхностный слой кристалла и создает в нем резервуар электронов, обеспечивающий необходимый при данном напряжении ток, протекающий через образец. Потенциал поверхности фиксируется при помощи коллекторной сетки. Такая методика позволяет не только создавать омический контакт к диэлектрику, но и исследовать природу основных носителей в нем. Действительно, в приповерхностном «протреливаемом» слое первичные электроны образуют резервуар как электронов, так и дырок. Прикладывая к нижнему металлическому электроду напряжение нужного знака, можно вводить в «непротреливаемый» объем носители либо одного, либо другого типа.

В наших экспериментах использовались специально нелегированные кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . Образцы имели толщины от 80 мк до 1 мм, площадь нижнего металлического электрода составляла 0,1—0,5 см<sup>2</sup>. В качестве электродов применялись пленки Al, Ti, Pt и  $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ . Электроды наносились методом ВЧ-распыления.

На рис. 2 приведены вольт-амперные характеристики (ВАХ) структуры ЭК ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ )М с алюминиевым и титановым электродами в темноте и на свету. ВАХ имеют хорошо выраженный диодный характер. Если к металлическому электроду приложить положительный потенциал, то ВАХ линейна в широком диапазоне полей. В обратном направлении ток вначале стремится к насыщению, а затем снова начинает возрастать. Диодность ВАХ может быть обусловлена только тем, что в объеме  $n > p$ , а контакт М —

$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  является запирающим для электронов. Тогда в прямом направлении ток переносится собственными электронами, уход которых пополюется из омического ЭК, а насыщение в обратном направлении связано с запираем ток на контакте. В том случае, если бы выполнялось  $p > n$ , несимметричность ВАХ можно объяснить, лишь предположив, что контакт М —  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  омический для дырок, а ЭК не составляет дырки в объеме. Первое предположение противоречит тому факту, что в структуре М ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ )М темновой ток много меньше (почти на два порядка) тока, протекающего в прямом направлении (см. рис. 2). Чтобы проверить, выполняется ли второе предположение, остановимся на вопросе о том, с чем связано дальнейшее возрастание тока при запирающем смещении в структуре ЭК ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ )М. Оно не может быть обусловлено поступлением электронов из металлического электрода, так как в структуре М ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ )М до значительно больших полей ( $> 10^4$  В/см)

темновой ток много меньше обратного тока в структуре с ЭК. Следовательно, возрастание тока обусловлено поступлением дырок в кристалл из области

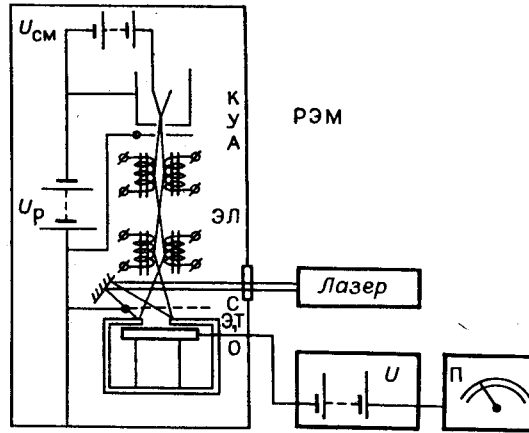


Рис. 1. Принципиальная схема установки ЭК: К — катод, У — управляющий электрод, А — анод, ЭЛ — система электромагнитной фокусировки, С — коллекторная сетка, О — образец, Э — экран, Т — термостат, П — измерительный прибор (электронметр).

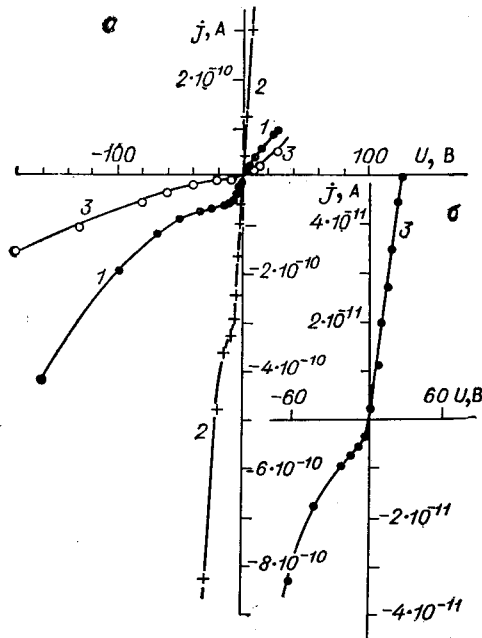


Рис. 2. ВАХ структуры ЭК ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ )М: а: 1 — нижний электрод Al (в темноте), 2 — нижний электрод Al ( $\lambda = 488$  нм), 3 — нижний электрод Ti (в темноте); б — нижний электрод Al (в темноте) (3); масштаб изменен для наглядности.

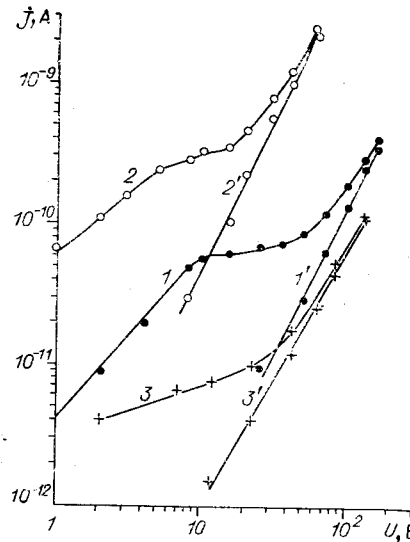


Рис. 3. ВАХ структуры ЭК ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ )М при отрицательном смещении на металлическом электроде.

пространственного заряда. На рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе показаны отрицательные ветви ВАХ, приведенных на рис. 2 (кривые 1—3). Здесь же приведены графики зависимостей дырочного тока  $j-j_s$  (кривые 1'—3') от  $U$ , где  $j$  — полный ток при отрицательном смещении, а  $j_s$  — ток насыщения, соответствующий перегибу ВАХ на рис. 2. Как видно из рис. 3, дырочный ток пропорционален  $U^2$ , начиная с очень малых величин токов, т. е. является дырочным ТОПЗ. Этот результат свидетельствует о том, что собственная концентрация свободных дырок в германате висмута значительно меньше, чем концентрация свободных электронов, и как в темноте, так и на свету основным является  $n$ -тип проводимости. К этому же выводу можно прийти, оценив концентрацию дырок в валентной зоне по положению уровня Ферми. Расстояние от дна зоны проводимости до уровня Ферми  $F$  найдем по величине проводимости на прямой ветви ВАХ в структуре ЭК ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ )М, используя значение дрейфовой подвижности  $\mu \approx 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/В·с [1, 5, 6]. В результате получим  $F \approx 0,8$  эВ. При ширине запрещенной зоны  $\approx 3,25$  эВ это означает, что равновесная концентрация дырок практически равна нулю.

Эксперименты, проведенные на одних и тех же кристаллах с использованием металлических электродов или ЭК, позволили отделить характеристики контактов от характеристик, контролируемых объемом. Проводимость монокристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , определенная по ВАХ в структуре с ЭК, равна  $1,5 \cdot 10^{-12}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> (проводимость структуры М( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ )М на два порядка ниже). Концентрация свободных носителей в зоне проводимости, рассчитанная с использованием величины подвижности электронов  $\approx 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/В·с, равна  $1 \cdot 10^9$  см<sup>-3</sup>. Высота барьера на границе М —  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  определялась по температурной зависимости тока. Энергия активации проводимости кристалла при наличии ЭК  $E < 0,1$  эВ в исследованной области температур, в то время как в структуре М( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ )М  $E \approx 0,8—0,9$  эВ и, следовательно, соответствует высоте барьера на границе М —  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .

Отметим, что результаты, полученные в данной работе, так же, как и экспериментальные [1—9], могут быть объяснены на основе представлений о проводимости по зоне свободных состояний.

Обоснование прыжкового механизма переноса заряда по уровню Ферми при комнатной и более высокой температуре [7, 8] требует дополнительных серьезных (пока необоснованных) предположений о положении уровня Ферми в запрещенной зоне, концентрации локализованных состояний, подвижностях электронов и дырок. Доказательство прыжкового механизма, основанное на возрастании переменного тока с ростом частоты поля [7], неубедительно, так как может быть объяснено явлениями в области пространственного заряда у электродов.

Итак, основным типом носителей в кристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  как на свету, так и в темноте являются электроны, а металлические электроды образуют с германатом висмута контакт запирающего типа. Последнее обстоятельство необходимо учитывать при исследованиях самих кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и изготовлении устройств на его основе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Peltier M., Micheron F. Volume hologram recording and charge transfer process in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  and  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .— J. Appl. Phys., 1977, vol. 48, № 9.
2. Клишко А. Т. и др. Пространственно-временные модуляторы света на монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .— Автометрия, 1976, № 4.
3. Hou S. L., Lauer R. B. and Aldrich R. E. Transport processes of photoinduced carriers in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .— J. Appl. Phys., 1973, vol. 44, № 6.
4. Lenzo P. V., Spenser E. G., Ballman A. A. Photoactivity in bismuth germanium oxide.— Phys. Rev. Lett., 1967, vol. 19, № 11.
5. Lenzo P. V. Light- and electric-field-dependent oscillation of space-charge-limited current in  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .— J. Appl. Phys., 1972, vol. 43, № 3.
6. Aldrich R. E., Hou S. L., Harvill M. L. Electrical and optical properties of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .— J. Appl. Phys., 1974, vol. 42, № 1.
7. Авраменко В. П. и др. Прыжковая проводимость монокристаллов германата висмута.— ФТТ, 1977, т. 19, № 4, с. 120.
8. Кудзин А. Ю., Панченко Г. В., Соколянский Г. Х. Механизм электропроводности монокристаллов силикозилленита.— В кн.: Физика диэлектриков и новые области их применения. (Тезисы докладов). Караганда, 1978.
9. Захаров И. С. и др. Определение некоторых электрофизических параметров кристаллов германата висмута.— Изв. высш. учебн. заведений. Сер. Физ., 1978, № 3, с. 121.
10. Гудаев О. А., Косцов Э. Г., Малиновский В. К. Инжектирующий контакт к широкзонным диэлектрикам.— Автометрия, 1978, № 1.

Поступило в редакцию  
1 июня 1979 г.